

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 03-291655

(43) Date of publication of application : 20.12.1991

(51) Int. Cl. G03F 7/00

(21) Application number : 02-094324

(71) Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP
KONICA CORP

(22) Date of filing : 10.04.1990

(72) Inventor : FUMIYA SHINICHI
MURATA MASAHIKA
GOTO SEI
SUZUKI NORIHITO

(54) PRODUCTION OF DAMPING WATERLESS PHOTSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a planographic printing plate having high smoothness and not causing the stain of the non-printing area by using a coating liq. for a primer layer contg. alkyl lactate.

CONSTITUTION: An Al plate is especially preferably used as a substrate from the viewpoint of printing resistance. This Al plate is degreased by immersion in an aq. NaOH soln., washed, anodically oxidized in an aq. sulfuric acid soln., washed, immersed in an aq. sodium metasilicate soln., further immersed in water, washed and dried. A coating liq. for a primer layer contg. alkyl lactate is prepd. and dispersed with a sand grinding mill. The treated Al plate is coated with the coating liq., dried, uniformly exposed with an ultrahigh fension mercury lamp and further dried to form a primer layer. A planographic printing plate having superior smoothness and not causing the stain of the non-printing area is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-291655

⑬ Int. Cl.⁵

G 03 F 7/00

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

7124-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)12月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

⑮ 発明の名称 湿し水不要感光性平版印刷版の製造方法

⑯ 特 願 平2-94324

⑰ 出 願 平2(1990)4月10日

⑱ 発 明 者 文 屋 信 一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑲ 発 明 者 村 田 昌 久 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑳ 発 明 者 後 藤 聖 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

㉑ 発 明 者 鈴木 則 人 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

㉒ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

湿し水不要感光性平版印刷版の製造方法

2 特許請求の範囲

基板上に該基板側から少なくともプライマー層、感光層およびシリコンゴム層をこの順に有し、該プライマー層が乳酸アルキルエステルを含む溶媒を用いた塗布液を塗布してプライマー層を設けることを特徴とする湿し水不要感光性平版印刷版の製造方法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、湿し水不要感光性平版印刷版の製造方法に関し、特に新規なプライマー層用塗布溶媒を用いて製造した湿し水不要感光性平版印刷版の製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、平版印刷においては、画線部の親油性と非画線部の親水性を利用し、水とインキの微妙なバランスにより印刷を行なう必要があり、かなり

の熟練度が必要とされる。

すなわち、従来の湿し水を必要とする印刷方式では、親水性の支持体上に親油性の感光層が塗設された版材に画像フィルムを通して露光した後、現像する事により画像状の親油部分と非画線部である親水部分を設けて印刷版とする。印刷にあたっては、まず非画線部に水を転移させ、次にインキを転移させる。インキは水が存在する非画線部には付着せず、画線部のみに付着する。しかしこの方式は、湿し水とインキの微妙なバランスのコントロールが難しくインキの乳化をひきおこしたり、湿し水にインキがまざったりして、インキ濃度不良や地汚れをひきおこし損紙の大きな原因となるなど大きな問題点を有していた。

更に湿し水の被印刷物への転移は、被印刷物の寸法変化の原因となり特に多色刷り時には画像の鮮明さが損なわれるという欠点もあった。

このため湿し水を必要としない平版印刷版の開発が試みられており、例えば、特公昭44-23042号及び同46-16044号には、支持体

上の感光層の上にシリコンゴム層を設けた造の水なし平版が開示され、更に感光層が現像液で溶解することにより上部のシリコンゴム層が除去されて画線部を形成する製版方法が記載されている。また、公昭54-26923号及び同56-23150号には、支持体上の感光層の上にシリコンゴム層を設けた構造という点では上記と同様であるが、感光層が現像液に溶解せず、画像露光により感光層とシリコンゴム層が光接着あるいは光剥離をおこし、シリコンゴム層のみを選択的に彫刻除去する方法が開示されている。また、上記のような湿し水不要感光性平版印刷版においては、多くの場合支持体と感光層の間にプライマー層が設けられる。

該プライマー層は、支持体と感光層とをよく密着させ、特に感光層が現像液で溶解する方式のものでは、プライマー層が露出するため、インキ受容性及び染色性（現像後、画線部と非画線部を区別するため、画線部を着色する）に優れている必要がある。このような条件を満たすものとして、ジ

アノ樹脂及び水酸基含有ポリマーから成る層を光硬化させたプライマー層が挙げられる。

また、プライマー層には、上記のそれ以外に、酸化チタンや酸化亜鉛などの充填剤、あるいはハレーション防止剤、焼出し性付与のための染色や、酸発生剤なども添加される場合がある。プライマー層を支持体上に塗設するためには、これらを適当な溶媒に分散、溶解し、塗布される。使われる溶媒としては、例えば、メチルセロソルブ、ジエチレングリコールグリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルエチルケトン等が挙げられる。しかし、これらの溶媒では、酸化チタン、酸化亜鉛等の分散性に問題がある。このような場合に得られるプライマー層の表面は、充填剤の凝集により、平滑性が失われており、著しい場合は、プライマー層上に塗布される感光層、シリコン層の膜厚より大きな粒子になり、シリコン層を欠落させ、印刷物において点状の汚れとなり不都合が生じる。又、毒性等の問題もあり、労働衛生上も好ましくない。

3

4

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明の目的は、製造時において、従来の塗布溶媒に比べ、毒性の問題が解決され、かつ、酸化チタン、酸化亜鉛等の充填剤の分散性が良く、得られるプライマー層の表面の平滑性に優れた水不要性感光性平版印刷版の製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、基板上に該基板側から少なくともプライマー層、感光層、およびシリコンゴム層をこの順に有し、該プライマー層が乳酸アルキルエステルを含む溶媒を用いた塗布液を塗布してプライマー層を設けることを特徴とする湿し水不要感光性平版印刷版の製造方法により、上記目的が達成されることを見出した。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明において、プライマー層としては公知の種々のプライマー層をいずれも適用でき、例えば、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等を適当な硬化剤を用いて加熱硬化させた物等 公昭61-54

219号に記載のプライマー層、または光二量硬化型硬化性樹脂等からなる層を光硬化させた物等の特開昭60-229031号公報に記載のプライマー層等が使用できる。

更に、主として水酸基含有ポリマー及びジアゾ樹脂からなる層を光硬化させたプライマー層も好適に用いられる。このような水酸基含有ポリマーとしては、アルコール性水酸基含有ポリ（メタ）アクリル酸（以下、同様にアクリル系とメタクリル系の両者を併称して…（メタ）アクリル…と記載する。）のエステル又はアミドが好ましく用いられる。

アルコール性水酸基を有するモノマーとしては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-（4-ヒドロキシエチルフェニル）（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシメチルジアセトン（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。特に2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

上記水酸基含有モノマーと共重合可能なモノマ

5

6

ーとしては、

(1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、o-, m-, p-ヒドロキシスチレン、o-, m-, p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート

(2) (メタ)アクリル酸、無水マレイン酸等の α , β -不飽和カルボン酸類、

(3) (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、

(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-クロロエチル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジル(メタ)アクリレート、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の(置換)アルキル(メタ)アクリレート類、

(4) (メタ)アクリルアミド、N-メチロール

(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ニトロフェニル(メタ)アクリルアミド、N-エチル-N-フェニル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類、

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類、

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等

7

のビニルケトン類、

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類、

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、(メタ)アクリロニトリル等、

等が挙げられる。特に上記の群(1)~(3)が好ましい。

上記水酸基含有ポリマー中における水酸基含有モノマー量は特に限定されないが、好ましくは5重量%~95重量%、特に好ましくは10重量%~90重量%である。

本発明の水酸基含有ポリマーのGPC法で測定した重量平均分子量は5000~1000000(スチレン換算)が好ましい。5000より低い値だと露光後も感光層の塗布溶剤あるいは現像液に侵される場合があり、1000000より大きい値だと塗布溶剤の選択が難しい。

上記水酸基含有ポリマーのプライマー層中に占める割合は10~99重量%が好ましく、更に好ましくは40~97重量%である。また、上述の

9

8

以外に、水酸基含有ポリマーとしてポリビニルアルコール誘導体、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、ゼラチン、セルロース等も用いられる。

ジアゾ樹脂としては、例えば、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Phot. Sci. Eng.)第17巻、第33頁(1973)、米国特許第2,063,631号、同第2,679,498号、同第3,050,502号各明細書、特開昭59-78340号公報等にその製造方法が記載されているジアゾ化合物と活性カルボニル化合物(例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒドあるいはベンズアルデヒド等)とを、硫酸、リン酸、塩酸等の酸性媒体中で縮合させて得られたジアゾ樹脂、特公昭49-4001号公報にその製造方法が記載されているジアゾ化合物とジフェニルエーテル誘導体とを縮合反応させて得られるジアゾ樹脂等を使用することができる。

本発明において使用されるジアゾ樹脂の対アニオンは、該ジアゾ樹脂と安定な塩を形成し、且つ

10

該樹脂を有機溶媒に可溶となすアニオンを含む。これらは、デカン酸及び安息 酸等の有機カルボン酸、フェニルリン酸等の有機リン酸及びスルホン酸を含み、典型的な例としては、メタンスルホン酸、クロロエタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メシチレンスルホン酸及びアントラキノンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、ヒドロキノンスルホン酸、4-アセチルベンゼンスルホン酸、ジメチル-5-スルホイソフタレート等の脂肪族並びに芳香族スルホン酸、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4-トリヒドロキシベンゾフェノン等の水酸基含有芳香族化合物、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸等のハロゲン化ルイス酸、 CO_2 、 IO_2 等の過ハロゲン酸等が挙げられるが、これに限られるものではない。 β -ナフトールとのカップリング体をゲルパーミエーションクロマトグラフィー法

11

ミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサントセン系、イミノナフトキノ系、アゾメチン系またはアントラキノ系の色素が挙げられる。

塗布性向上剤としては、アルキルエーテル類（例えばエチルセルロース、メチルセルロース）、フッ素系界面活性剤類や、ノニオン系界面活性剤（例えば、“ブルロニックL-64”（旭電化社製））“FC-430”（住友3M製）等が挙げられる。

塗膜の柔軟性、耐摩耗性を付与するための可塑剤としては、例えばブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタ

13

(GPC)で測定した重量平均分子量は200~10000（スチレン換算）の範囲が好ましく、500~5000の範囲がより好ましい。

本発明における上記ジアゾ樹脂のプライマー層中に占める割合は3~80重量%が好ましく、更に5~60重量%が好ましい。

更に、本発明においてはプライマー層には上記成分に加えて必要に応じて酸化チタン等の充填剤あるいはハレーション防止剤、染料、顔料等の着色剤、塗布性改良剤、可塑剤、安定剤、感脂化剤等を10重量%を越えない範囲で含んでも良い。

上記染料及び塗布性改良剤としては例えばピクトリアピュアブルーBOH、オイルブルー#603、オイルピンク#312、パテントピュアブルー、クリスタルバイオレット、ロイコクリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ベシックフクシン、マラカイトグリーン、ロイコマラカイトグリーン、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、キシレノールブルー、ローダ

12

クリル酸のオリゴマー等が挙げられる。

また、画像の印刷インキ着肉性を高めるために、疎水性基を有する各種添加剤、例えばp-オクチルフェノール・ホルマリンノボラック樹脂、p-tert-ブチルフェノール・ホルマリンノボラック樹脂、p-tert-ブチルフェノール・ベンズアルデヒド樹脂、ロジン変性ノボラック樹脂等の変性ノボラック樹脂、また、更にこれら変性ノボラック樹脂のo-ナフトキノンジアドスルホン酸エステル（OH基のエステル化率20~70モル%）を添加して用いることができる。

充填剤としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、シリカ等の無機質充填剤が用いられる。

上述のような、光硬化性ジアゾ樹脂またはこれを含む組成物は、必要に応じて添加される他の添加剤と共に有機溶剤に分散、溶解されて支持体上に塗布・乾燥された後、露光され、完全にジアゾ樹脂を分解させ、硬化させる事によりプライマー層が形成される。

14

本発明では、この有機溶媒（塗布溶媒）として乳酸アルキルエステル単独または含有する有機溶媒が用いられる。

乳酸アルキルエステルとしては、好ましくは乳酸と炭素原子数1～4個の低級アルコールとのエステル化合物が用いられ、具体的には例えば乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸プロピルエステル、乳酸ブチルエステル、乳酸イソブチルエステル、乳酸アセチルエステル等が好ましく用いられる。また、他の溶媒と混合する場合は30容量%以上、好ましくは50容量%以上乳酸アルキルエステルを含んで用いられる。

プライマー層の厚さは $1\text{ mg/dm}^2 \sim 200\text{ mg/dm}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $3\text{ mg/dm}^2 \sim 100\text{ mg/dm}^2$ である。

本発明に用いられる感光層は露光の前後で現像液に対する溶解性に変化を生ずるものであればいかなるものでも良いが、シリコンゴム層との密着性の点から該感光層中に水酸基含有ポリマーと感光性物質を組合せた感光層が特に好ましい。水

15

酸クロライドのエステル、特開昭50-113305号に記載されているようなp-ヒドロキシステレンのホモポリマーまたはこれと他の共重合し得るモノマーとの共重合体にo-ナフトキノンジアドスルホン酸クロライドをエステル反応させたもの、特公昭49-17481号記載のステレンモノマーとフェノール誘導体との重合体生成物とo-ナフトキノンジアドスルホン酸との反応生成物、またポリヒドロキシベンゾフェノンとo-ナフトキノンジアドスルホン酸クロライドのエステル等が挙げられる。

感光層中のキノンジアド化合物の量は10～50重量%であり、より好ましくは20～40重量%である。

好適に用いられるジアゾ樹脂としては、上記プライマー層で用いたものが同様に用いられる。感光層のジアゾ樹脂の量は感光層中5～75重量%で好ましくは、10～50重量%である。また、付加重合性ビニル基を有する化合物としては、下記に示すがそれらに限定されるものではない。

17

酸基含有のポリマーとしては上記プライマー層で用いたものが同様に使える。

また、これと組合せる感光性物質としては、具体的には例えば、o-キノンジアド化合物等を含む光可溶化型感光層、ジアゾ化合物、付加重合性ビニル基を有する化合物等を含む光不溶化型感光層が挙げられる。

好適なo-ナフトキノンジアド化合物としては、米国特許第3,046,120号明細書中に記載されているナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-スルホン酸クロライドとフェノールまたはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。その他有用なo-ナフトキノンジアド化合物としては、例えば米国特許第3,635,709号明細書に記載されているピロガロール-アセトン樹脂とo-ナフトキノンジアドスルホン酸クロライドのエステル、特開昭55-76346号、同56-1044号及び同56-1045号に記載されているポリヒドロキシフェニル樹脂とo-ナフトキノンジアドスルホン

16

具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロトネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等、更にはヒドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシンジ(メタ)アクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

上記の付加重合性ビニル基を有する化合物を含む感光層は公知の増感剤、活性ラジカルを発生す

18

る活性剤と組み合わせられる。

付加重合性ビニル基を有する化合物の感光層中の量は感光層中5～75重量%で好ましくは、10～50重量%である。組み合わせる増感剤、活性剤の量は付加重合性ビニル基を有する化合物に対して、増感剤は0.05～2.0重量%、好ましくは0.2～1.0重量%、活性剤は0.5～7.0重量%、好ましくは1～3.0重量%である。

本発明においては感光層には上記成分に加えて着色剤、塗布性改良剤、可塑剤、安定剤等を10重量%を越えない範囲で含んでも良い。

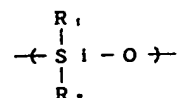
上記添加剤としてはプライマー層で用いたものが同様に用いられる。

本発明においては上記感光層上に更にシリコンゴム層を設けるが、該シリコンゴム層に用いられるシリコンゴムとしては、線状あるいはある程度架橋したオルガノポリシロキサンが好ましい。該オルガノポリシロキサンは、分子量が通常千ないし数十万のものであり、常温では液体ないしはワックスまたは餅状に適度に架橋されたもの

である。該オルガノポリシロキサンは架橋の方法により縮合型と付加型に分けられる。

縮合型は縮合反応によって架橋が行なわれるもので反応によって水、アルコール、有機酸などが放出される。特に有用な縮合型のシリコンゴムとしては、両末端あるいは主鎖の1部に水酸基を有する線状オルガノポリシロキサンとシリコン架橋剤の混合物か、水酸基にシリコン架橋剤を反応させたものが挙げられ、いずれも縮合触媒を加えた方が架橋速度の点で有利である。

上記オルガノポリシロキサンは主鎖に下記の繰り返し単位を有する。

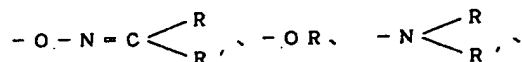
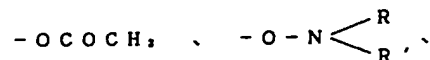


式中、 R_1 及び R_2 は各々シアノ基、ハロゲン原子、水酸基等の置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルケニルまたはその組み合わせでありメチル基、フェニル基、ビニル基、トリ

19

フルフロプロピル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

上記シリコン架橋剤としては、



または ---OH （式中、 R と R' はアルキル基である）で表わされる官能基を持つ、いわゆる脱酢酸型、脱オキシム型、脱アルコール型、脱アミノ型、脱水型などの縮合型シリコン架橋剤が挙げられる。このような架橋剤の例としては、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリス（アセトンオキシム）シラン、メチルトリ（ N -メチル、 N -アセチルアミノ）シラン、

21

20

ビニルトリ（メチルエチルケトオキシム）シラン、メチルトリ（メチルエチルケトオキシム）シランまたはそのオリゴマーなどを挙げることができる。

これらの架橋剤はいずれもオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.5～3.0重量部の範囲とするのがよい。

前記縮合触媒としては、有機のカルボン酸、チタン酸エステル、ナフテン酸等があげられる。

付加型とは、本体中の不飽和基、例えばビニル基（ ---CH=CH_2 ）に架橋剤中の（ Si---H ）基が付加して架橋するようなものを言う。

具体的にはビニル基含有オルガノポリシロキサン、水素化オルガノポリシロキサン等に白金系触媒（例えば塩化白金酸）等を混合させたものが挙げられる。

該オルガノポリシロキサンは主鎖に前記縮合型と同様の繰り返し単位を有する。

シリコンゴム層には、縮合型及び付加型シリコンゴムのいずれかあるいは両方用いる事が可能である。

22

また1つのオルガノポリシロキサンの中に水酸基、不飽和基等を有する縮合かつ付加型のもを使用する事も可能である。

本発明に係るシリコーンゴムとして入手しうる市販品の内、好ましい例としては、信越製KS-705F、KE-41、42、44、東芝シリコーン(製)YE-5505、YF3057、東レシリコーン(製)SH-781、PRX-305、SH-237等の縮合型シリコーンゴム及び信越製KS-837、KE-103、KE-106、KE-1300、東芝シリコーン(製)TSE-3032、RTU-B、東レシリコーン(製)SH-9555等の付加型シリコーンゴムがあげられる。

また、シリコーンゴムの強度を向上させる目的で、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの無機質充填剤を添加しても良く、特にシリカは好ましく用いられる。このような充填剤としては分散性あるいは分散安定性の点から平均粒子径500nm以下のものが好ましい。

23

常の平版印刷機にセットできるたわみ性を有し、印刷時にかかる荷重に耐えうるものであればいかなるものも用いることができ、層構成も含めて特に制限されない。例えば、コート紙などの紙類、アルミニウム板などの金属板、あるいは、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックフィルムを例として挙げることができる。

本発明に用いられる基板としては、アルミニウム板、又は、アルミニウム箔と他の複合材が好ましく、耐刷性の点から、アルミニウム板が特に好ましい。

特に本発明においては、アルミニウム板、又はアルミニウム箔の表面を陽極酸化処理し、更にケイ酸塩で処理するのが特に好ましい。その際、ケイ酸処理は、例えば、濃度0.1~10%のケイ酸ナトリウム水溶液に、温度30~95℃で1秒~2分間浸漬して行なわれ、好ましくはその後40~95℃の水に10秒~2分間浸漬して処理される。基板の厚さは0.1~0.3mmが好ましい。

上述の如く作製した湿し水不要感光性平版印刷

本発明においてシリコーンゴム層の膜厚は、画質及び現像性の点からは薄い程好ましく、耐刷性、印刷汚れ等の点からは逆にある程度の厚さを必要とするため、一般には3mg/dm²~50mg/dm²が好ましく、5mg/dm²~30mg/dm²がより好ましい。

尚、本発明においては感光層とシリコーンゴム層との間に例えばエポキシ樹脂等からなる接着層を設けても良く、接着層には種々の反応性架橋剤シランカップリング剤等を含むこともでき、また接着層の膜厚としては0.02mg/dm²~1mg/dm²が好ましい。

更に本発明の湿し水不要感光性平版印刷版はシリコーンゴム層の上に保護層を設けても良く、該保護層を設ける方法として特公昭61-614号公報に記載のポリプロピレンフィルム等をラミネートする方法や特開昭61-27545号公報に記載の高分子重合体を塗布する方法等が知られている。

本発明において用いられる支持体としては、通

24

版を像機露光した後、現像液で現像して感光層を溶解し、その上のシリコーンゴム層と共に除去した結果プライマー層が画像部として露出し、湿し水不要感光性平版印刷版が形成される。

この場合、現像時あるいは現像後にクリスタルバイオレット、ピクトリアブルーBOH、アストラゾンレット等のカチオン染料により画像部を染色することが好ましい。

露光に用いられる光源としては、180nm以上の紫外線、可視光線を含む汎用の光源ならばどのようなものでも良いが、特にカーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ストロボ等がよい。

現像処理に用いられる現像液としては、水に下記の極性溶媒、アミン類等のアルカリ化合物、界面活性剤、更に必要に応じて脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタン、"アイソパー-E. H. G"(エッソ化学製脂肪族炭化水素類の商品名)あるいはガソリン、灯油など)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレンなど)あるいはハロゲン化

25

26

炭化水素類（トリクレンなど）を添加したものである。

極性溶媒

アルコール類（メタノール、エタノール、水など）

エーテル類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジオキサンなど）

ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）

エステル類（酢酸エチル、メチルセロソルブアセテート、セロソルブアセテート、カルビトールアセテートなど）

また、現像液としては、水を主成分とする現像液であり、例えば特開昭 61-275759 号公報等に記載されているもので、水を 30 重量%以上、好ましくは 50 重量%～98 重量%と、有機溶剤、界面活性剤を含む現像液を使用することもでき、更にアルカリ剤を含有するものも使用できる。

現像は、例えば上記のような現像液を含む現像用パッドでこすったり、現像液を版面に注いだ後に現像ブラシでこするなど、公知の種々の方法で行なうことができる。

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

〔実施例〕

（実施例-1～4）（比較例-1～2）

＜アルミニウム版 a の製造＞

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板を 3% 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して脱脂し、水洗した後、3.2% 硫酸水溶液中において温度 30℃、5 A/dm² の条件で 10 秒間、陽極酸化を行い、更に水洗した後、2% メタケイ酸ナトリウム水溶液に温度 85℃ で 37 秒間浸漬し、更に温度 90℃ の水（pH 8.5）に 25 秒間浸漬し、水洗、乾燥して、アルミニウム版 a を得た。

次に下記に示す組成のプライマー層塗布液を作りサンドグランドミル（S. G. I）にて 1 時間分散した後、アルミニウム版 a に塗布し、85

27

℃で 3 分間乾燥し、3 kW 超高圧水銀灯を用いて 1000 mJ/cm² の全面露光を行なった。更に 100℃で 4 分間乾燥して厚さ 4 μm のプライマー層を形成した。この時、得られたプライマー層の平滑性を調べるため光沢度計（堀場製作所製グロスチェッカー IG-310）にて表面の光沢を測定した。表-2 に結果を示す。

次にプライマー層、感光層に用いる水酸基含有ポリマー、及びジアゾ樹脂の合成例を示す。

（合成例）

＜水酸基含有ポリマー-1 の合成例＞

窒素気流下でアセトン 65 g とメタノール 65 g の混合溶媒に 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 29.3 g（0.225 モル）メチルメタクリレート 27.5 g（0.275 モル）及びアゾビスイソブチロニトリル 1.23 g を溶解し、この混合液を攪拌しながら、60℃で 6 時間還流した。反応終了後、反応液を水中に投じて高分子化合物を沈澱させ、50℃で一昼夜真空乾燥させた。

＜水酸基含有ポリマー-2～6 の合成＞

28

水酸基含有ポリマー-1 と同様に水酸基含有ポリマー-2～6 の合成を行なった。下記表-1 に用いたモノマー及び組成（モル%）を示した。

29

30

表 - 1

水酸基含有ポリマー No	共重合に用いたモノマー						
	HEMA	HYPMA	MMA	EA	AN	HEA	MAA
水酸基含有ポリマー 1	45		55				
2	35	45	5	5	10		
3	50		25		25		
4		45		25		30	
5	30	70					

数値はモル%

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
HYPMA: p-ヒドロキシフェニルメタクリレート
MMA: メチルメタクリレート
EA: エチルアクリレート
AN: アクリロニトリル
HEA: ヒドロキシエチルアクリレート
MAA: メチルメタクリレート

3 1

4) 溶媒 850部

水酸基含有ポリマー及び溶媒の組合せは、表-2に示す。

次に上記プライマー層上に下記組成の感光性組成物を乾燥重量で 3 mg/dm^2 となるように塗布し、 80°C 熱風中で2分間乾燥し、感光層を形成した。
(感光層組成物)

- | | |
|-------------------|------|
| 1) ジアゾ樹脂-1 | 50部 |
| 2) 水酸基含有ポリマー-5 | 50部 |
| 3) ビクトリアビュアブルーBOH | 1部 |
| 4) 乳酸メチルエステル | 900部 |

次いで上記感光層上に下記シリコンゴム組成物を乾燥重量で 1.8 g/m^2 になるように塗布し、 90°C の熱風中で10分間乾燥した。

(シリコンゴム層組成物)

両末端に水酸基を有する

ジメチルポリシロキサン

(分子量52,000) 100部

トリアセトキシメチルシラン 10部

ジブチル錫ラウレート 0.8部

3 3

<ジアゾ樹脂-1の合成>

p-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩 14.5g

(50ミリモル)を氷冷下で40.9gの濃硫酸に溶解した。この反応液に1.35g(45ミリモル)のバラホルムアルデヒドを反応温度が 10°C を超えないように徐々に添加した。

この反応混合物を氷冷下、500mlのエタノール中に滴下し、生じた沈澱を濾過した。エタノールで洗浄後、この沈澱物を100mlの純水に溶解し、この液に6.8gの塩化亜鉛を溶解した冷濃水溶液を加えた。生じた沈澱を濾過した後エタノールで洗浄し、これを150mlの純水に溶解した。この液に8gのヘキサフルオロリン酸アンモニウムを溶解した冷濃水溶液を加えた。生じた沈澱を濾過し、水洗した後、乾燥してジアゾ樹脂-1を得た。

(プライマー層組成物)

- | | |
|------------------|-----|
| 1) ジアゾ樹脂-1 | 10部 |
| 2) 水酸基含有ポリマー-1~4 | 90部 |
| 3) 酸化亜鉛 | 50部 |

3 2

"アイソバーE"(エッソ化学製) 900部

次に、上記シリコンゴム層上に厚さ $5 \mu\text{m}$ の片面マット化ポリプロピレンフィルムをラミネートし、湿し水不要感光性平版印刷版を得た。

上記の版材料の上面にポジフィルムを真空密着させた後、光源としてメタルハライドランプを用いて 230 mJ/cm^2 で露光した。次いで、 27°C の下記の現像液-1に1分間浸漬した後、版材料の表面を現像液を染み込ませたパッドで擦ることにより標準現像を行ない、未露光部分のシリコンゴム層と感光層が除去され、網点が良いに再現された印刷版が得られた。

上記印刷版の面線部は下記組成の染色液を布につけ版上を軽くこすった後、水洗することにより鮮やかに染色することができた。

(現像液-1)

- | | |
|--------------------|------|
| β -アニリノエタノール | 0.5部 |
| プロピレングリコール | 1.0部 |
| p-tert-ブチル安息香酸 | 1.0部 |
| 水酸化カリウム | 1.0部 |

3 4

ポリオキシエチレンラウリルエーテル

0.1 部

亜硫酸カリウム

2.0 部

メタケイ酸カリウム

3.0 部

水

91 部

(染色液)

"ソルフィット"

2.0 部

(クラレインブレン化学機製 溶剤)

"レオドールTW-0120"

(花王機製 界面活性剤)

0.5 部

ベンジルアルコール

5.0 部

ビクトリアビュアブル-BOH

1.0 部

水

100 部

次に、得られた水不要平版印刷版を、湿し水供給装置をはずしたハイデルベルグGTO印刷機に取り付け、東洋インキ、TOYO KING ULTRA TKU アクワレスG基インキにて印刷し、非画線部の点状汚れの有無を調べた。表-2に結果を示す。

35

(発明の効果)

表-2の結果からプライマー層の塗布溶媒として本発明の乳酸アルキルエステルを用いると平滑性が良く、非画線部の汚れが生じない水不要感光性平版印刷版が製造でき、また労働衛生上も好ましいという優れた効果を得ることができる。

特許出願人 三菱化成株式会社

(ほか1名)

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)

37

表-2 (実施例-1~4) (比較例-1~2)

	溶媒	プライマー層		光沢度	印刷時汚れ
		水酸基含有ポリマー ₁	水酸基含有ポリマー ₂		
実施例-1	乳酸メチル	水酸基含有ポリマー ₁	水酸基含有ポリマー ₂	130	無し
-2	乳酸エチル	水酸基含有ポリマー ₁	水酸基含有ポリマー ₂	125	無し
-3	乳酸アセチル	水酸基含有ポリマー ₁	水酸基含有ポリマー ₂	120	無し
-4	乳酸メチル/乳酸エチル/乳酸アセチル (50/50 (Vol %))	水酸基含有ポリマー ₁	水酸基含有ポリマー ₂	120	無し
比較例-1	メチルエチルケトン	水酸基含有ポリマー ₁	水酸基含有ポリマー ₂	70	有り
-2	ジエチレングリコールメチルエーテル	水酸基含有ポリマー ₁	水酸基含有ポリマー ₂	65	有り

光沢度：ヘンリチ光沢度計 グロスチャッカー IG-310 (堀場製作所製)

36